

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-173866

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

B01J 35/04
 B01D 53/86
 B01D 53/94
 B01J 21/04
 B01J 23/42
 F01N 3/02

(21)Application number : 07-343719

(71)Applicant : NIPPON SOKEN INC
DENSO CORP

(22)Date of filing : 28.12.1995

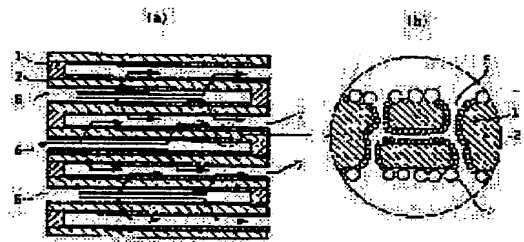
(72)Inventor : NAKANISHI TOMOHIKO
NAKAYAMA YOSHINORI
KAGEYAMA TERUTAKA
KONDO TOSHIHARU

(54) DIESEL EXHAUST GAS PURIFYING FILTER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To lower pressure loss while holding a high specific surface area, in a diesel exhaust gas purifying filter passing exhaust gas through the pores of the cell side walls of a honeycomb to allow the same to flow to adjacent cells to collect particulates, by applying active alumina particles mutually different in particle size to the surfaces of cell sidewalls and the inside of cell pores.

SOLUTION: Both ends of a monolithic honeycomb are alternately sealed by a sealing material 1 to form a coating layer 4 composed of active alumina particles 3 to the cell side walls 2 of a honeycomb type filter. When diesel exhaust gas containing particulates passes through the cell sidewalls 2, particulates are collected by the surfaces of cell sidewalls and the pores in the cell sidewalls. At this time, a porous coating layer of active alumina A having a particle size larger than the average pore size of the filter is formed on the cell side walls 2 and active alumina B having a small particle size is applied to the inside of cell pores. A wt. ratio of particles A, B is set to a range of $B/A=2/8-8/2$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-173866

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 35/04	3 0 1		B 0 1 J 35/04	3 0 1 E
B 0 1 D 53/86	Z A B		21/04	A
53/94			23/42	A
B 0 1 J 21/04			F 0 1 N 3/02	3 0 1 B
23/42			B 0 1 D 53/36	Z A B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-343719

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000004695

株式会社日本自動車部品総合研究所
愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地

(71) 出願人 000004260

株式会社デンソー
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 中西 友彦

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(72) 発明者 中山 慶則

愛知県西尾市下羽角町岩谷14番地 株式会
社日本自動車部品総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外3名)

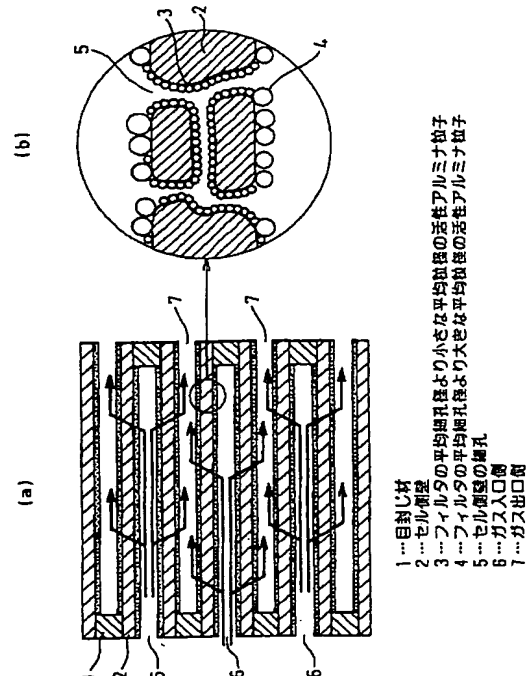
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ディーゼル排ガス浄化フィルタ

(57) 【要約】

【課題】 モノリスハニカム構造の多孔質セラミックフィルタの高比表面積を維持したまま低圧損化を図ること。

【解決手段】 セラミックハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガスに含まれるパティキュレートのみをセル側壁の表面および内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径Aの活性アルミナの多孔質コート層を有し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さい粒径Bの活性アルミナがコーティングされていることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックハニカム構造体のセル開口部の両端を交互に目封じすることによりハニカムのセル側壁の気孔を通過して排ガスを隣接するセルに流し、排ガスに含まれるパティキュレートのみをセル側壁の表面および内部で捕集するようにした多孔質セラミックフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径 A の活性アルミナの多孔質コート層を有し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さい粒径 B の活性アルミナがコーティングされていることを特徴とするディーゼル排ガス浄化フィルタ。

【請求項 2】 粒子 A と粒子 B の比が重量比で $B/A = 2/8 \sim 8/2$ である請求項 1 記載のフィルタ。

【請求項 3】 少なくとも一種類の白金族元素からなる触媒金属が担持されている請求項 1 又は 2 に記載のフィルタ。

【請求項 4】 活性アルミナをコーティングした後のフィルタ気孔率が 40% 以上で、平均細孔径が $5 \mu m$ 以上 $35 \mu m$ 以下である請求項 1、2 又は 3 記載のフィルタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるガスに含まれている物質のうち少なくともパティキュレートを除去し、排ガスを浄化するために用いられるパティキュレート捕集用のフィルタに関する。

【0002】

【従来の技術】 ディーゼルエンジン等の内燃機関から排出されるパティキュレートには、人体に有害な物質が含まれており、これを除去することが環境上の課題となっている。このため、従来では、ディーゼルエンジンの排気系に設けたフィルタでパティキュレートを捕集し、一定量捕集した後パティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法が行なわれている。また、フィルタに担持した白金族金属触媒でパティキュレートの燃焼温度を下げ、捕集したパティキュレートを連続的に燃焼させる方法もある。前者の捕集したパティキュレートを電気ヒータやバーナ等で燃焼除去する方法の場合、パティキュレートの捕集量が多いほど燃焼時のフィルタ最高温度が上昇し、フィルタにかかる熱応力でフィルタが破損することがあり、パティキュレートの捕集量制御が重要であり、完全に捕集量を制御するには至っていない。後者の触媒による燃焼の場合、燃焼温度が比較的低くなりフィルタにかかる熱応力が小さくなるため、耐熱性に優れている。

【0003】 上記の方法において、パティキュレートの捕集にはおもに、セラミックのハニカム構造体を用いることが多く、その材質としては、低熱膨張性をしめすコーディエライトが一般的に用いられる。

【0004】 本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、ハニカム構造のセラミックモノリスの片端のセル開口部、例えばガス入口側のセル開口部は一個おきに目封じしてあり、ガス出口側のセル開口部は入口側の開口部が目封じしていないセルについてのみ目封じする。したがって、排気ガスはセル側壁の細孔を通過し、排気ガスとともに流れるパティキュレートはこのセル側壁の表面およびセル側壁の細孔内部で捕集される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ハニカム構造の多孔質セラミックフィルタは前記のようにモノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 $\mu m \sim$ 数十 μm の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造のため、パティキュレートの捕集効率が他の構造のフィルタよりも高い利点がある。このフィルタに触媒を担持するため、その担体として活性アルミナ等の高比表面積材料をセル側壁表面およびセル側壁の細孔内部にコーティングする場合、活性アルミナがセル側壁の細孔を閉塞してしまい、コーティングしてないフィルタに比べ圧力損失が高くなるという問題がある。フィルタの圧力損失が高いとエンジン出力の低下につながるため、圧力損失はできるだけ低いほうがよい。しかし、圧力損失を低くするため、フィルタの気孔率、気孔径を大きくしすぎるとパティキュレートの捕集効率を低下させてしまう恐れがある。

【0006】 ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナ等の高比表面積材料をコーティングする場合、活性アルミナの粒径を規定したものがいくつか公知となっている。特公昭 55-1818 号公報では、活性アルミナ粒径を $0.1 \sim 100 \mu m$ であると規定しているが、ベーマイト等の無定形アルミナと混合することが前提であり、これにより活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしており、単に粒径の効果であることを明確に言及していない。また、特公平 04-80736 号公報では、活性アルミナの平均粒径を $20 \mu m$ 以下であると規定することにより、活性アルミナスラリーの安定した分散性を確保するのに有効であり、活性アルミナコーティング層の接着強度が向上するとしている。いずれも、ハニカム構造のセラミック担体に活性アルミナをコーティングしたとき、コーティング層の剥離を防止するために接着強度を向上させることを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項 1 によれば、セラミックハニカム構造体の多孔質セラミックフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均多孔径よりも大きな粒径 A の活性アルミナの多孔質コート層を形成し、かつセル細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さい粒径 B の活性アルミナをコーティングすることにより、比表面積を増加しながらなおかつ圧損を低く抑制することができる。請求項 2 によれば、粒子 A と粒子 B

の比を重量比を $B/A=2/8\sim 8/2$ とすることにより上記目的がよく達成される。請求項3の如く、触媒金属として少なくとも一種の白金族元素を担持して高い触媒性能を実現する。請求項4によればコーティング後にフィルタ気孔率が40%、平均細孔径が $5\sim 35\mu m$ にすることにより、低圧損にすることが防止される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、モノリスハニカムの両端を交互に目封じすることによりフィルタのセル壁面の気孔を通過して排気ガスを隣接するセルに流すようにしたセラミックフィルタにおいて、全てのセル側壁表面およびセル側壁の細孔内部に活性アルミナ等の高比表面積材料のコーティング層を有した触媒担体付きフィルタに関し、高比表面積材料のコーティングによるフィルタの圧力損失の増加を抑制するコーティング方法とその方法によって作製したフィルタに関する。

【0009】こうして、本発明は、ハニカム構造の多孔質モノリスハニカムの両端を交互に目封じすることにより、ガスはセル壁の数 $\mu m\sim$ 数十 μm の気孔を通過して隣接するセルに流れる構造の多孔質ハニカムフィルタにおいて、セル側壁の表面にはフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナからなる多孔質コート層が、セル側壁の細孔内部にはフィルタの平均細孔径よりも小さな粒径の活性アルミナが均一にコーティングされることを特徴とする。

【0010】本発明に用いるフィルタの基材は、従来低熱膨張係数セラミックスとして知られているコーディエライト（化学組成 $2MgO\cdot 2Al_2O_3\cdot 5SiO_2$ ）であって、活性アルミナのコーティング後の気孔率が40%～65%、好ましくは45%～60%であり、平均細孔径が $5\mu m\sim 35\mu m$ 、好ましくは $10\mu m\sim 30\mu m$ になるように気孔率、平均細孔径を用いる。

【0011】一方、フィルタにコーティングする高比表面積材料の粒径は、フィルタの平均細孔径よりも実質的に大きな粒径と実質的に小さな粒径が共存しているべきである。白金族触媒を担持するため単一粒径の高比表面積材料にて所定の比表面積を得ようとすれば、高比表面積材料の粒径がフィルタの平均細孔径よりも大きい場合、高比表面積材料はフィルタのセル側壁内部の細孔に入らず、セル側壁表面を覆い、コート量が多くなるとコーティング層の膜厚が厚くなり圧損上昇が大きくなる。また、高比表面積材料の粒径がフィルタの平均細孔径よりも小さい場合、高比表面積材料はセル側壁内部の細孔に入る。しかし、同様にコート量が多くなるとコーティング層の膜厚が厚くなり細孔を埋めてしまうので圧損上昇が大きくなる。本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、粒径の大きな高比表面積材料と小さな高比表面積材料の両方を用いて、セル側壁表面と細孔内部の両方に

高比表面積材料をコーティングを施すことにより、細孔は埋めず同時に表面は完全に覆わずに、なおかつ所定の比表面積を得ることができる。

【0012】また、高比表面積材料がフィルタのセル側壁の細孔内部に侵入することが必要なのは以下の理由による。従来、高比表面積材料をフロースルー構造のハニカム型モノリス担体にコーティングするのはセル側壁の表面のみであったが、排ガスがセル側壁の細孔内部を通過するウォールフロー構造のハニカム型フィルタの場合、排ガスに含まれるパティキュレートがフィルタのセル側壁の表面上およびセル側壁の細孔内部に留まるので、このとき、パティキュレートはこの高比表面積材料と細孔内部で接触することが、触媒作用を受けるために必要である。

【0013】高比表面積材料はフィルタの平均細孔径よりも大きな平均粒径の粒子（A）、望ましくは平均細孔径の1.5倍以上の粒径の粒子と、フィルタの平均細孔径よりも小さな平均粒径の粒子（B）、望ましくは平均細孔径の1/5以下の粒径の粒子の混合物であり、配合比は重量比で $B/A=2/8\sim 8/2$ である。粒径が平均細孔径の1/5倍から1.5倍の大きさであると、高比表面積材料がセル側壁の細孔内部に入り細孔を閉塞する確率が非常に大きい。平均粒径がXである粒子は、通常、 $(2/3)X\sim (3/2)X$ 範囲内の粒径に60%以上、好ましくは80%以上の粒子が存在する。これより粒子分布のせまい粒子であることが望ましい。また、配合比が $B/A=2/8$ より小さいと、粒径の大きな高比表面積材料がセル側壁表面を覆うためコーティング層の膜厚が厚くなり圧損上昇が大きくなる。逆に、 $B/A=8/2$ より大きいと、粒径の小さな高比表面積材料がセル側壁内部の細孔に入り細孔を埋めてしまうので圧損上昇が大きくなる。

【0014】本発明のコーティング方法でハニカム型フィルタに活性アルミナ等の高比表面積材料をコーティングした後のフィルタの気孔率は40%以上で、平均細孔径が $5\mu m$ 以上 $35\mu m$ 以下であれば、圧損が低くて捕集効率が高いためディーゼルパティキュレートフィルタとして使用するのに適している。本発明によれば、大粒子と小粒子を併用することにより、上記の如く高い気孔率、平均細孔径を維持しながら、なおかつ、例えば $20\sim 180g/l$ の量の活性アルミナコーティングが十分に可能である。

【0015】本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、少なくともディーゼルエンジンの排ガスに含まれているパティキュレートを捕集し、燃焼除去させるものである。活性アルミナ等の高比表面積材料をフィルタにコーティングするのは、白金族触媒金属をコーティングさせるための担体にするためである。一般に白金族触媒金属はパティキュレートの燃焼温度を下げる触媒として用いられ、さらに一酸化炭素や炭化水素の酸化触媒として

用いられている。本発明のフィルタは、少なくとも一種類の白金族元素からなる金属触媒を担持してあるフィルタである。

【0016】次に、本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタについて図1をもって具体的に説明する。図1

(a)のように、このハニカム構造の多孔質セラミックフィルタはモノリスハニカムの両端を目封じ材1で交互に目封じすることにより、ハニカム型フィルタのセル側壁2に活性アルミナ粒子3からなるコーティング層4を形成している。図1(b)のようにフィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナと小さな粒径の活性アルミナを用いれば、セル側壁表面を覆うコーティング層の膜厚が厚くならず、同時にセル側壁の細孔5の内部を閉塞することなくコーティングされるのでフィルタの圧損上昇が小さい。また、活性アルミナのコーティング部分に白金族触媒金属を担持することで、セル側壁表面及びセル側壁内部で捕集されたパティキュレートおよび他の排ガス成分(HC、CO等)の浄化効率を高めている。

【0017】パティキュレートを含むディーゼル排ガスは、セル入口側6からセル内に進入し、セル壁2を通過してセル出口側7から出ていく。このとき、パティキュレートはセル壁表面および内部の細孔で捕集される。白金族触媒金属は、活性アルミナをコーティングした後にあらかじめコーティングするが、活性アルミナと混合した溶液でコーティングすることも可能である。

【0018】以上のような材料を用いてコーティングしたフィルタは、低圧損のディーゼルパティキュレートフィルタとして好適に用いることができる。以下に、その実施例と比較例を示す。

【0019】

【実施例】

【実施例1】主原料にシリカ、水酸化アルミニウム、タルクを用い、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)組成になるように調整し、つぎに多孔質にするためのカーボンをこれら主原料に対して20wt%添加して、公知の押し出し製法でセラミックハニカム構造体を作製し、1350℃～1450℃の最高温度、5℃～200℃の昇温速度、2～20時間の保持時間で焼成して、気孔率が55%、平均細孔径28μmの細孔特性を持ち、セル側壁厚さ0.45mm、1平方インチあたりのセル数が150個の直径140mm、長さ130mmの多孔質コーディエライトハニカム構造体を得た。

【0020】一方、高比表面積材料として、中心粒径5μmの活性アルミナ(住友化学製)と中心粒径50μmの活性アルミナ(住友化学製)を合計670gとなるように添加割合を変化させ、アルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌して活性アルミナスラリーを作製した。

【0021】前記の多孔質コーディエライトハニカム構

造体を活性アルミナスラリーに完全に浸す(ウオッシュコート)。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量の異なる5種類のハニカムを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。単位体積当たりのコート量はウオッシュコート前後のハニカム重量差から算出した<コート量[g/L] = (コート前重量 - コート後重量) / ハニカム体積>。この後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。

【0022】ウオッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じする。目封じ材はコーディエライト、アルミナ、ジルコニアなどの1000℃以上の耐熱性のあるセラミック材料であれば特に限定せず、セラミック製の接着剤でもよい。このようにして、触媒担体付きフィルタを作製した。コート量60g/Lのとき、粒径の異なる活性アルミナの割合を変化させたときの圧損を調べた。(図2)

【0023】【比較例1】実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径5μmの活性アルミナ(住友化学製)670gとアルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウオッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量60g/Lのフィルタを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を算出した後、0.1mol/Lの塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2g/Lであった。その後、ウオッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損を調べた。(図2)

【0024】【比較例2】実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、中心粒径約50μmの活性アルミナ(住友化学製)670gとアルミナゾル(日産化学製)330gを水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウオッシュコートした。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。コーティングを繰り返してコート量6

0 g/L のフィルタを作製した。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を算出した後、0.1 mol/L の塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。白金の担持量は約2 g/L であった。その後、ウオッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損を調べた。(図2)

【0025】〔実施例2〕実施例1に用いた多孔質コーディエライトハニカムフィルタと同様のフィルタを同様の方法で作製し、高比表面積材料として、フィルタの平均細孔径よりも大きな粒径の活性アルミナとフィルタの平均細孔径よりも小さな粒径の活性アルミナ(住友化学製)合計670 g、とアルミナゾル(日産化学製)330 g を水4リッターとともに混合し、攪拌した活性アルミナスラリーに前記フィルタをウオッシュコートした。コート量60 g/L とし、活性アルミナの粒径を変化させたフィルタを作製した。その後、エアークリーナーおよび圧縮エアーで余分に付着したスラリーをできるだけ完全に取り除く。さらにその後、120℃で2時間乾燥し、800℃で焼成した。コート量を調べた後、塩化白金酸水溶液中に30分浸し、120℃で2時間乾燥させた後、800℃で焼成して白金を担持させた。その後、ウオッシュコート処理したハニカム構造体のガス入口側のセル開口部を一個おきに目封じし、ガス出口側では入

口側で目封じしてないセルについてのみ目封じし、触媒担体付きフィルタを作製し、圧損の関係を調べた。(図3)

【0026】〔触媒担体付きフィルタの圧力損失の測定〕実施例1、2、比較例1、2、により得られたすべてのフィルタについて、フィルタの入口側から圧縮エアーを流し、線速度1.8 cm/sec の入口側と出口側の差圧を測定した。圧力損失の測定結果を図2、3に示す。この結果より、粒径の大きな高比表面積材料と小さな高比表面積材料を含む本発明のディーゼル排ガス浄化フィルタは、所定の比表面積を得るために単一粒径の高比表面積材料にてコーティングを施した比較例1、2よりも圧損が低いことがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフィルタの模式図である。

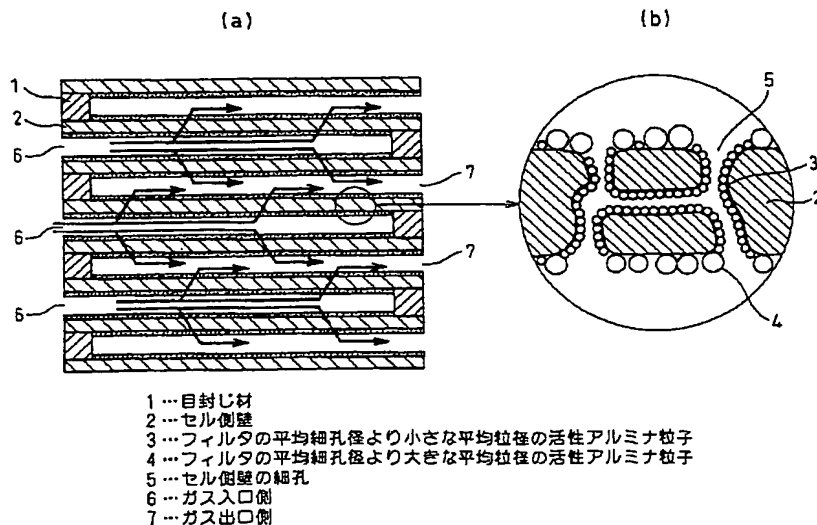
【図2】実施例、比較例のフィルタのアルミナコート量と圧損の関係を示す。

【図3】フィルタのアルミナ平均径/細孔径と圧損の関係を示す。

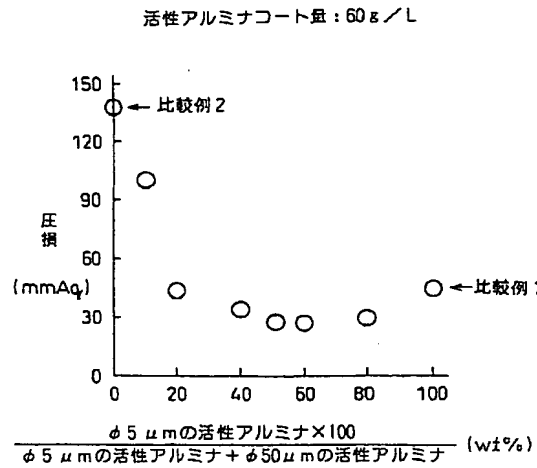
【符号の説明】

- 1…目封じ材
- 2…セル側壁
- 3…小粒径の活性アルミナ粒子
- 4…大粒径の活性アルミナ粒子
- 5…セル側壁の細孔
- 6…ガス入口側
- 7…ガス出口側

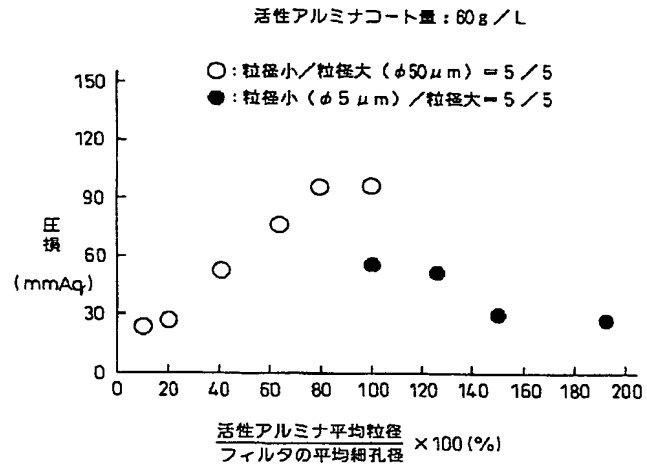
【図1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
F 0 1 N 3/02

識別記号 庁内整理番号
3 0 1

F I
B 0 1 D 53/36

技術表示箇所
1 0 3 C

(72) 発明者 影山 照高
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 日本電
装株式会社内

(72) 発明者 近藤 寿治
愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 日本電
装株式会社内